

Effiziente Reaktionskontrolle bei Mikrowellenaufschlüssen

D. Gutwerk¹⁾

Mikrowellenaufschlüsse zählen heute zu den Standard-Probenvorbereitungsverfahren der Elementbestimmung in der analytischen Chemie. In geschlossenen, mikrowellentransparenten Druckgefäßen wird das Probengut mit einer Säuremischung auf typischerweise 200–260°C erhitzt, vollständig zersetzt und in Lösung gebracht.

Der Vorteil der Beheizung im Mikrowellenfeld liegt insbesondere in der beschleunigten und gezielten Erwärmung der Reaktionslösung. Da die Erwärmung von der Probenart, Probenmenge usw. abhängt, verhalten sich zwei Proben nur in Ausnahmefällen exakt gleich. Die ungleiche Erwärmung der Proben im Mikrowellenfeld sowie die mögliche Induzierung spontaner exothermer Reaktionen während des Aufschlussprozesses sind aus Sicherheitsgründen problematisch. Deshalb wurden verschiedenste Sensorsysteme zur Überwachung der Reaktionsparameter Druck und Temperatur sowie der damit möglichen Steuerung der Mikrowellenleistung entwickelt.

Grundsätzlich gilt, dass die Temperatur der eigentliche, durch die Mikrowelle aktiv beeinflussbare Parameter ist. Der Druck ist nur ein Nebenprodukt, obwohl er natürlich in Bezug auf die Sicherheit der eigentlich kritische Parameter ist. Weiter sind einige ganz spezielle Anforderungen an ein optimales Sensorsystem in einem Mikrowellen-Aufschlussystem zu stellen:

- Der verwendete Sensor muss auch im starken Mikrowellenfeld unbeeinflusst funktionieren. Abgeschirmte Sensoren sind unhandlich und selten absolut störungsfrei.
- Vom Sensor darf keine Kontaminationsgefahr für die Probe ausgehen und alle Komponenten innerhalb des Mikrowellenofens müssen absolut korrosionsbeständig sein. Beschichtete Sensoren und Schlauchsysteme erfüllen diese Forderung nicht.

- Die Reaktionsparameter müssen in jedem individuellen Gefäß direkt und möglichst ohne Zeitversatz ermittelt werden, um eine effiziente und sichere Steuerung zu ermöglichen. Mit Fluorpolymeren ummantelte Sensoren erfüllen auf Grund der guten Wärmeisolation dieser Materialien diese Anforderung nicht. Für die konventionelle Breitband-IR-Messtechnik, wie sie häufig in Kombination mit einem Referenzgefäß eingesetzt wird, gilt: Sie erfasst nur die äussere Oberflächentemperatur des Gefäßes und ist daher ungeeignet zur Erfassung der Probenentemperatur.

Temperaturmessung

Das von der Firma Berghof Products + Instruments GmbH patentierte und perfektionierte Verfahren zur berührungslosen Temperaturmessung in mikrowellenbeheizten Druckbehältern hat sich als die schnellste, bequemste und sauberste Art der Temperaturmessung beim Mikrowellendruckaufschluss seit mehreren Jahren bewährt.

Die Infrarot-Temperaturmessung beruht auf der physikalischen Tatsache, dass jeder Körper oberhalb des absoluten Nullpunkts eine von seiner Temperatur und seinem Emissionskoeffizienten abhängige Strahlung aussendet, welche bei Temperaturen unterhalb von 500°C ihr Maximum im Frequenzbereich des Infraroten besitzt. Die genaue Formel hierfür wurde von Boltzmann angegeben. Sie lautet:

$$S = \alpha T^4$$

Da viele Körper die Infrarotstrahlung nicht nur emittieren, sondern auch absorbieren, ist es nach dieser Methode normalerweise nur möglich, die Temperatur von Körpern zu bestimmen auf deren Oberfläche man «freie Sicht» hat, d.h. wenn sich zwischen Sensor und Objekt kein stark Infrarot absorbierendes Medium befindet. Mit der konventionellen Breitband-IR-Messtechnik kann deshalb die Probenentemperatur in den Druckgefäßen während eines Aufschlusses nicht direkt ermittelt werden (Bild 1).

Die einzig sinnvolle Methode kann also nur darauf basieren, in dem Spektralbereich zu messen, in dem die verwendeten Gefäßmaterialien durchsichtig sind, um so auf einfache Weise und ohne jeden Umweg die tatsächliche Temperatur der Probe in Echtzeit bestimmen zu können.

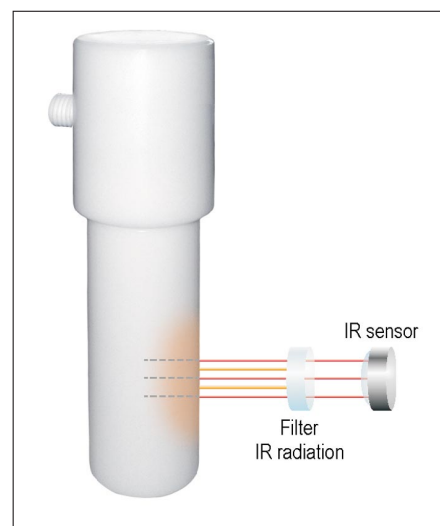


Bild 1: Prinzip der Überwachung der Probenentemperatur.

Bilder: Berghof Products + Instruments

Die Genauigkeit des Verfahrens wird ausserdem dadurch verbessert, dass die von der Oberfläche der Druckbehälter emittierte IR-Strahlung ausgefiltert wird. Aus der detektierten IR-Strahlung wird die Temperatur mit einer für den Messbereich angepassten Boltzmann-Formel in Echtzeit berechnet.

Mit dieser Messtechnik ist es seit mehreren Jahren möglich, sowohl in Teflondruckbehältern als auch in den dazu gehörigen Quarzeinsätzen die Temperatur aller in einem Mikrowellenofen befindlichen Proben im Messbereich von 100–300°C mit relativ hoher Genauigkeit ($\pm 1^\circ\text{C}$ bei 200°C) zu bestimmen. Erst durch die genaue Kenntnis der Temperatur aller Behälter im

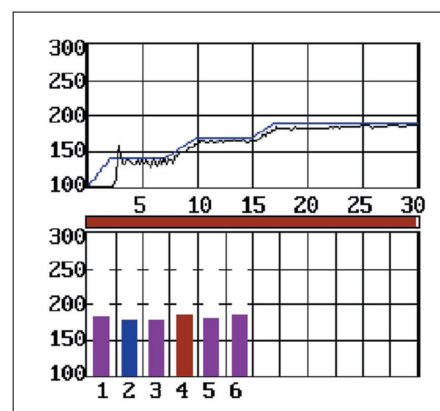


Bild 2: Beim Aufschluss von sechs Proben mit 5 ml HNO₃/2 ml H₂O₂ (Proben 1, 2, 5, 6: 500 mg Blätter, Proben 3, 4: 500 mg Gras) tritt bei 140°C eine exotherme Reaktion auf, die am scharfen Temperaturanstieg erkennbar ist. Das Mikrowellensystem reagiert und senkt die Temperatur auf den vorgegebenen Wert.

¹⁾ Dr. D. Gutwerk, Berghof Products + Instruments GmbH, DE-72800 Eningen

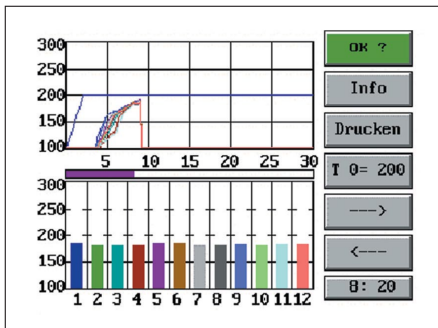


Bild 3: Das Bersten der Berstscheibe von Gefäß 12 nach 8 min 20 sec ist durch den plötzlichen Temperaturabfall erkennbar. Die Mikrowelle wird aus Sicherheitsgründen ausgeschaltet.

Ofen kann die Mikrowellenleistung optimal geregelt werden.

Wie schnell das Thermometer funktioniert, zeigt Bild 2, in welchem eine typische, schnell ablaufende, exotherme Reaktion in der Aufheizphase erkannt und ausgegelt wird. Wie an dem kurzen, scharfen Temperaturpeak nach etwa 3 min erkennbar ist, wurde in der Aufheizphase

eine exotherme Reaktion induziert. Diese führte zu einer extrem schnellen Erwärmung der Probe. Durch Reduzierung der Mikrowellenleistung konnte die Temperatur der Probe jedoch rasch auf die Solltemperatur geregelt werden.

Das Auslösen einer Berstscheibe kann ebenfalls sofort erkannt werden, da die Innentemperatur der Behälter beim Austreten der Dämpfe schlagartig abfällt. Dies ist in Bild 3 dargestellt. Nach etwa 8,5 min wird in Gefäß 12 ein plötzlicher Temperaturabfall detektiert. Die Speedwave erkennt dies sofort als Berstscheibenbruch und schaltet aus Sicherheitsgründen das Magnetron automatisch ab. Diese Beispiele illustrieren die sichere Prozesskontrolle durch die beschriebene Temperaturmesstechnik.

Druckmessung

Die neueste Entwicklung aus dem Haus Berghof ist ein speziell für Mikrowellen-Aufschlussysteme entwickeltes Verfahren zur berührungslosen optischen Druckmessung in allen Reaktionsgefäßen. Das

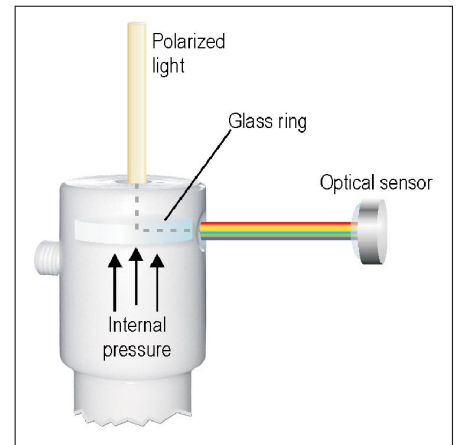


Bild 4: Prinzip der Überwachung des Probedrucks.

Verfahren basiert auf dem spannungsoptischen Verhalten eines Glasrings, der als Sensorelement in den Deckel des Aufschlussgefäßes fest integriert ist. Wird dieser mit polarisiertem Licht bestrahlt, resultiert eine Farbänderung des polarisierten Lichts, die zum Innendruck des Gefäßes proportional ist. Der Druck wird

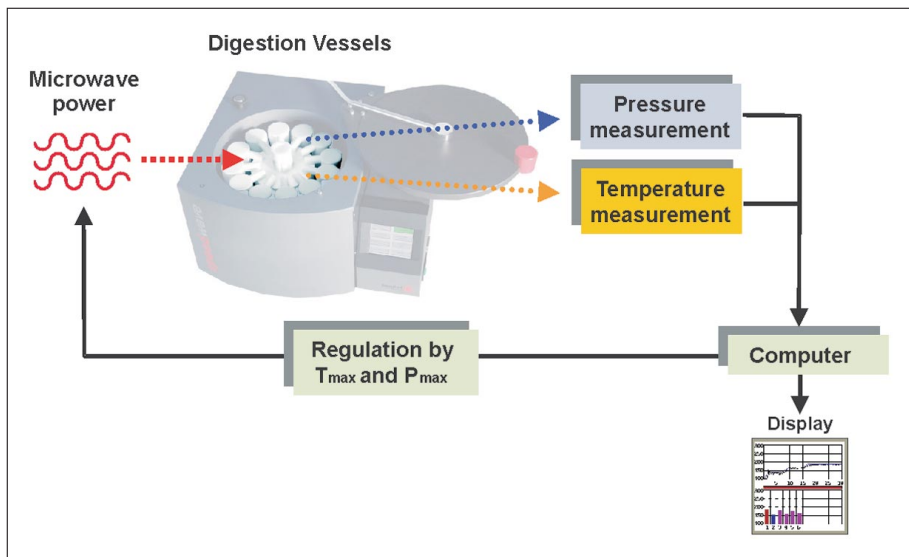


Bild 5: Mikrowellen-Kontrollmechanismus mit Temperatur- und Drucküberwachung.

hierbei über den mit einer Gleitdichtlippe abgedichteten TFM-Deckel direkt und unmittelbar auf den Glasring übertragen (Bild 4).

Das aus normalem Laborglas bestehende Sensorelement ist fest in den Deckel integriert, so dass durch die Druckmessung die Handhabung der Gefäße unbeeinflusst bleibt und keine zusätzlichen Arbeitsschritte notwendig werden.

Das optische System bestimmt bei jedem Drehtellerumlauf den Druck in allen Behältern simultan zur oben beschriebenen Temperaturmessung. Der Druck-Zeit-Verlauf wird für alle Gefäße separat am Controller dargestellt und gespeichert. Die Genauigkeit des Verfahrens ist mit ± 5 bar über den gesamten Messbereich von 0 bis 120 bar mehr als ausreichend zur Steuerung von Aufschlussprozessen.

Die Steuerung der Speedwave MWS-3 erfolgt unter Einbeziehung der kontinuierlich ermittelten Temperatur- und Druck-

daten (Bild 5). So lange die Gefässinnendrucke weit unterhalb des voreingestellten Maximaldrucks liegen, arbeitet die Mikrowelle ausschliesslich temperaturgesteuert. Nähert sich auch nur ein Gefässinnendruck dem Maximaldruck des Gefässes an, wird die Mikrowellenleistung entsprechend geregelt. Der Maximaldruck ist vom Anwender von 0 bis zum Maximaldruck des Gefässes frei wählbar und einstellbar.

In Bild 6 ist eine druckgesteuerte Leistungsregelung der Mikrowelle dargestellt. Nach einem raschen Temperatur- und Druckanstieg, der von einer exothermen Reaktion herrührt, nähert sich die Druckkurve allmählich dem voreingestellten Maximaldruck von 25 bar. Um dieses Drucklimit in der Folge nicht zu überschreiten, wird die Mikrowellenleistung zurückgeregelt. Da gleichzeitig das Probenmaterial weiter zu Kohlendioxid abgebaut wird und somit zu einem Druckanstieg im Gefäss führen

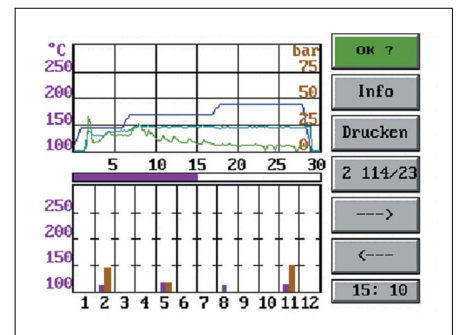


Bild 6: Aufschluss von 600 mg Leinsamen mit einem vorgegebenen Maximaldruck von 25 bar. Während der Erwärmung wird eine exotherme Reaktion induziert und kontrolliert. Wenn der Druck den vorgegebenen Maximaldruck annähernd erreicht, setzt der Kontrollmechanismus ein: Die Temperatur wird reduziert, um den Druckanstieg durch die fortgesetzte CO₂-Bildung zu kompensieren.

würde, wird ein entsprechender Temperaturabfall in Kauf genommen und dadurch der Druck konstant geregelt.

Dieses Beispiel verdeutlicht, wie die oben beschriebene Temperaturmesstechnik mit der Druckmessung zusammenspielt, um eine möglichst sichere und für den Aufschluss optimale Prozesssteuerung zu garantieren.

In Bild 7 ist die Optimierung bzw. Maximierung der Probeneinwaage beim Aufschluss unter Ausnutzung des durch die Druckmessung erzielten Informationsgewinns dargestellt. Es ist klar erkennbar, dass 500 mg Kaffeepulver problemlos in 40-bar-Standardgefässen aufgeschlossen werden können. Diese Probenmenge ist in der Regel für den sicheren Nachweis in Lebensmitteln ausreichend. Grössere Probenmengen sind in den zugehörigen Hochdruckgefässen aufschliessbar.

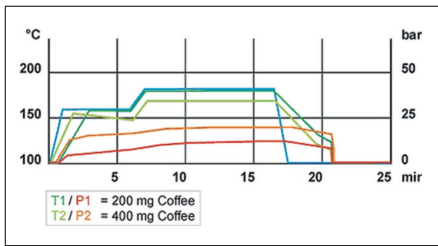


Bild 7: Die Probenmasse wird optimiert, z. B. maximiert, indem die Druckkurve für verschiedene Einwaagen verfolgt wird. Bis zu 50 mg Kaffeepulver können in Standard-DAP-60-Gefässen bei einem Drucklimit von 40 bar aufgeschlossen werden.

Zusammenfassung

Mit den beschriebenen Messtechniken können erstmals in Mikrowellen-Aufschlussystemen sowohl die Druck als auch Temperaturverläufe aller Proben ein-

zeln in Echtzeit aufgezeichnet und dokumentiert werden. Die Steuerung der Mikrowellenleistung erfolgt in erster Linie über das vorgegebene Temperaturprofil und bei Annäherung des Gefässinnendrucks an den Maximaldruck des Gefässes über den Druck. Für den Anwender ergeben sich folgende Vorteile:

1. Das System bietet optimale Sicherheit durch kontinuierliche Erfassung aller kritischen Reaktionsparameter.
2. Die Geschwindigkeit der Messung ist von der Drehtellerumlaufgeschwindigkeit abhängig. Für Methodenentwicklungen steht ein Modus zur Messwerterfassung im 1-Sekunden-Intervall zur Verfügung.
3. Alle elektronischen Komponenten befinden sich ausserhalb des Druckbehälters und des Mikrowellenfelds. Damit ist jede Kontamination der Proben oder Beschädigung der Sensorik ausgeschlossen.

4. Der Sensor ist für den Anwender unsichtbar; er muss nicht vor jedem Aufschluss platziert und hinterher wieder entfernt und gereinigt werden.

5. Beide Messsysteme sind wartungsfrei und daher wirtschaftlich.

6. Die Druckbehälter erfordern keine zusätzlichen Anschlüsse für Sensoren; sie können daher optimal mit glatten Oberflächen und ohne Totvolumina konstruiert werden, eine Tatsache die jeder Analytiker zu schätzen weiss.

Weitere Informationen

Omikronexpress.ch GmbH
CH-4153 Reinach

Telefon 061 716 90 01

Telefax 061 716 90 01

info@omikronexpress.ch

www.omikronexpress.ch